

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-238219

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
B65H 5/02
B65H 5/06
G03G 15/16
H01B 1/00
H01B 1/06

(21)Application number : 06-304691

(71)Applicant : XEROX CORP

(22)Date of filing : 08.12.1994

(72)Inventor : SCHLUETER JR EDWARD L
SMITH JAMES F

(30)Priority

Priority number : 93 165792 Priority date : 13.12.1993 Priority country : US

(54) PREPARATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYURETHANE FREE OF BUBBLE OR FOREIGN PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an electrically conductive polyurethane elastomer which is substantially free of bubbles or foreign particles which lead to uneven electrical properties, insufficient mechanical properties, decrease in the modulus and decrease in the toughness.

CONSTITUTION: A prepolymer of a polyol and an isocyanate is formed, a liquid mixture comprising an ionic conductive additive and amounts of a crosslinking agent and a chain extender sufficient for generating a crosslinked elastomer is formed, the liquid mixture comprising the additive, the crosslinking agent and the chain extender is filtered to remove foreign particles, the liquid mixture is preheated to a temperature lower than the decomposition temperatures of the additive, the crosslinking agent and the chain extender but higher than the melt temperatures thereof and deaerated to less than 5 mmHg to break any bubble in the mixture and remove moisture, the prepolymer and the preheated, deaerated liquid mixture are introduced into a vacuum reactor mixer and mixed under a vacuum condition of less than 5 mmHg until a uniform mixture is formed, and the mixture is taken out of the vacuum reactor mixer, formed into a desired form and is cured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-238219

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	N F X			
B 6 5 H 5/02	C			
5/06	C			
G 0 3 G 15/16				
H 0 1 B 1/00	A	7244-5G		
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-304691

(22) 出願日 平成6年(1994)12月8日

(31) 優先権主張番号 1 6 5 7 9 2

(32) 優先日 1993年12月13日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000798

ゼロックス コーポレイション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644

ロチェスター ゼロックス スクエア

(番地なし)

(72) 発明者 エドワード・エル・シュルーター・ジュニア

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14612

ロチェスター グレンサイドウェイ 53

(72) 発明者 ジェイムズ・エフ・スミス

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14519

オンタリオ ファーネスロード 7284

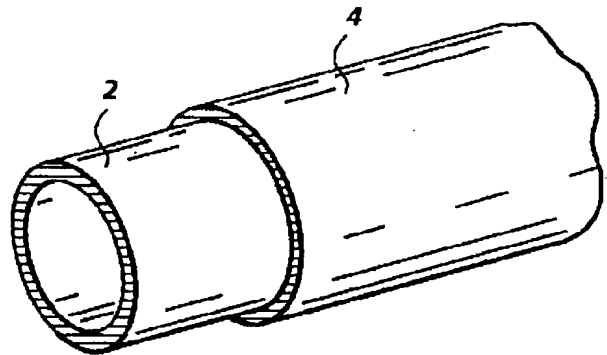
(74) 代理人 弁理士 小堀 益 (外1名)

(54) 【発明の名称】 気泡および異粒子を含まない導電性ポリウレタンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 不均一な電気的特性、不十分な機械的特性、モジュラスの低下、及び物質の靱性の低下をもたらす気泡及び異粒子を実質的に含まない導電性ポリウレタンエラストマーの製造方法を提供する。

【構成】 ポリオールとイソシアネートとのプレポリマーを形成し、イオン伝導性添加剤、及び架橋エラストマーを生成するのに十分な量の架橋剤と連鎖延長剤からなる液状混合物を形成し、添加剤、架橋剤及び連鎖延長剤からなる液状混合物をろ過して異粒子を除去し、添加剤、架橋剤及び連鎖延長剤の分解温度未満、かつ熔融温度以上の温度に液状混合物を予熱し、水銀柱が5mm未満となるまで脱泡して混合物中のあらゆる気泡を破壊し、水分を除去し、真空反応混合器に、プレポリマー、及び予熱し脱泡した液状混合物を入れ、水銀柱5mm未満の真空中で、均一な混合物が生成するまでの時間混合し、混合物を真空反応混合器から取り出して所望の形状としたものを硬化する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次のステップを含む、気泡および異粒子を実質的に含まない導電性ポリウレタンエラストマーを製造する方法：ポリオールとイソシアネートとのプレポリマーを形成し、イオン伝導性添加剤、および架橋エラストマーを生成するのに十分な量の架橋剤と連鎖延長剤からなる液状混合物を形成し、

添加剤、架橋剤および連鎖延長剤からなる液状混合物をろ過して異粒子を除去し、

脱泡オープン中で、添加剤、架橋剤および連鎖延長剤の分解温度未満、かつ溶融温度以上の温度に液状混合物を予熱し、水銀柱が 5 mm 未満となるまで脱泡して混合物中のあらゆる気泡を破壊し、また水分を除去し、

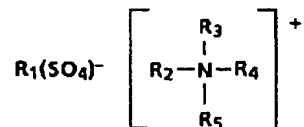
投入口を二つ有する真空反応混合器に、プレポリマー、および予熱し脱泡した液状混合物を入れ、水銀柱 5 mm 未満の真空中で、均一な混合物が生成するまでの時間混合し、

混合物を真空反応混合器から取り出して所望の形状とし、

形状化したものを硬化して、気泡および異粒子を実質的に含まないエラストマーとする。

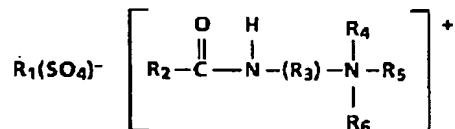
【請求項 2】 該イオン伝導性添加剤が、臭化テトラヘプチルアンモニウム、塩化トリメチルオクタデシルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、式

【化 1】



(ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は $C_n H_{2n+1}$ であり、また $1 \leq n \leq 25$ である) を有する不斉イオン性第四級アンモニウム塩、および式

【化 2】



(ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は $C_n H_{2n+1}$ であり、また $1 \leq n \leq 25$ である) を有する不斉イオン性第四級アンモニウム塩からなる群から選ばれ、約 10^7 から約 10^{11} オーム cm の D. C. 体積抵抗率をもたらしのに十分な量で存在している、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 該イオン伝導性添加剤が、臭化テトラヘプチルアンモニウム、ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムエチルスルフェート；1-オクタデカナミニウム、N, N, N-トリメチル-, メチルスルフェート；1-ドデカナミニウム、N, N, N-トリメチル-, メ

チルスルフェート；1-ヘプタデカナミニウム、N,

N, N-トリメチル-, メチルスルフェート；1-テトラデカナミニウム、N, N, N-トリメチル-, メチルスルフェート；ならびに1-デカナミニウム、N, N, N-トリメチル-, メチルスルフェートおよび(3-ラウリドプロピル) トメチルアンモニウムメチルスルフェートからなる群から選ばれる、請求項 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性ポリウレタンエラストマーの製造方法、特に、気泡および異粒子を実質的に含まない導電性ポリウレタンエラストマーの製造方法に関する。このエラストマーは、静電記録法による画像形成面から一枚の紙のような受容面ヘトナーを転写する際に、バイアス転写部材として特に用いられる。それはさらに導電性中間転写ベルトとして、または運搬部材としても用いられる。

【0002】

【従来の技術】 電子写真式印刷法では、光導電性面は実質的に均一な電位に帯電される。この光導電性面は、複写されつつある元の文書の情報領域に対応する静電潜像を記録するために、画像状に露光される。これにより、元の文書内に含まれる情報領域に対応して、光導電性面に静電潜像が記録される。その後、現像物質が運搬されて静電潜像と接触する。トナー粒子が、現像物質のキャリア粒から静電潜像上に引き付けられる。結果として生じたトナー粉末画像は、その後、光導電性面から一枚の支持物質に転写され、それに永久的に定着される。

【0003】 この方法は良く知られており、オリジナルからの光レンズコピーに、また電子的に作られたか、またはストアされたオリジナルからの印刷に有用である。

【0004】 上記のようなタイプの複写方法においては、現像した画像を、光導電体から一枚の紙のような最終的な支持物質に転写するのに、バイアスをかけた転写部材を用いるのは、今日では普通のやり方である。一般的には、これらのバイアスをかけた転写部材はローラーの形をとり、また抵抗率をコントロールするために臭化テトラヘプチルアンモニウムのような添加剤を含む、ポリエステルをベースとしたポリウレタンからなる。

【0005】 シノー (Seanor) 等に許可された米国特許第 3, 959, 574 号には、エラストマー状ポリウレタンの抵抗率のコントロール用として、さらに別の第四級アンモニウム化合物が記載されている。クロスリファレンスした上の二つの同時係属出願には、延長された電気的有効寿命をもつ、不斉イオン性 (asymmetric ionic) 第四級アンモニウム塩を含有するポリエーテルをベースとするポリウレタンが記載されている。本発明の実施に有用な運搬ベルトは、アマタンジェロ (Amatangelo) に許可された米国特許第 3, 931, 090 号、およびレンツ (Lentz) 等に許可された米

国特許第4,314,006号に記載されているものと類似してよい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】十分におこなうことができるとはいえ、ローラーやベルトの製造には多少の困難が生じる。特に、未溶解粒子がしばしばポリウレタン中に現れ、それがウレタン中に欠陥を引き起こし、その結果、抵抗率が不均一となるのに加え、転写特性が不良となり、また機械的強度が不十分となる。さらに、導電性ポリウレタン中に気泡が現れる。それらのうちのあるものは顕微鏡の助けによってのみ見ることができるが、その他のものは肉眼で観察するのに十分なほど大きい。これらの気泡は、ポリウレタン中の未溶解粒子と同じ種類の困難、すなわち、不十分な、または不均一な電気的特性、不十分な、ジュロメーター、引張り強度、伸びのような機械的特性、モジュラスの低下、および物質の靱性の低下をもたらす。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の本質的な見地にしたがって、気泡および異粒子を実質的に含まない導電性ポリウレタンエラストマーの新しい製造方法が提供される。より詳しくは、本発明は、ポリウレタン中の異粒子および気泡を実質的にすべて除去した結果として、より安定な、機械的強度、ジュロメーター、引張り強度、伸びおよび靱性のような機械的特性の外に、より均一な、抵抗率を含む電気的特性も有する中間転写ベルトまたは運搬ベルトのような、バイアス転写ローラーまたはベルトの製造方法に向けられている。

【0008】本発明のさらに特定の見地において、この製造方法は、ポリオールとイソシアネートとのプレポリマーを形成し、イオン伝導性添加剤、および架橋エラストマーを生成するのに十分な量の架橋剤と連鎖延長剤からなる液状混合物を形成し、添加架橋剤と連鎖延長剤と添加剤とからなる液状混合物をろ過して異粒子を除去し、脱泡オープン中で、添加剤、架橋剤および連鎖延長剤の熔融温度以上であるが分解温度未満の温度に液状混合物を予熱し、水銀柱が5ミリメートル未満となるまで脱泡して混合物中のあらゆる気泡を破壊し、また水分を除去し、投入口を二つ有する真空反応混合器に予熱した液状混合物を入れ、水銀柱5ミリメートル未満、好ましくは水銀柱0.5から約1.3ミリメートルの真空中で、均一な混合物が生成するまでの時間、プレポリマーと混合し、混合物を真空反応混合器から取り出してそれを所望の形状とし、硬化して、気泡および異粒子を実質的に含まないエラストマーとすることからなる。

【0009】

【作用】気泡および異粒子を実質的に含まず、また静電記録法による画像形成装置におけるバイアス転写ローラーとして、あるいは中間転写ローラーまたは運搬ローラーとしての特殊な有用性を有する導電性ポリウレタンエ

ラストマーは、ポリオールとイソシアネートとのプレポリマーを形成し、その後、イオン伝導性添加剤、および架橋エラストマーを生成するのに十分な量の架橋剤と連鎖延長剤からなる液状混合物を形成し、添加架橋剤と連鎖延長剤と添加剤とからなる液状混合物をろ過して異粒子を除去し、脱泡オープン中で、添加剤、架橋剤および連鎖延長剤の熔融温度以上、かつ分解温度未満の温度に液状混合物を予熱し、水銀柱が5ミリメートル未満となるまで脱泡して混合物中のあらゆる気泡を破壊し、また水分を除去することにより製造される。この後、投入口を二つ有する予熱した真空反応混合器にこの混合物を導入し、水銀柱5ミリメートル未満の真空中で、均一な混合物が生成するまでの時間、混合し、その後混合物を真空反応混合器から取り出して所望の形状とし、硬化する。好ましい態様においては、真空反応混合器に入れる前に、プレポリマーも予熱し、水銀柱が5ミリメートル未満となるまで脱泡する。

【0010】

【実施例】ここで具体的に図1を参照すると、内部構造を明確に説明する、転写部材の切り欠き図が示されている。転写部材はローラーの形であり、基本的には、かけられたバイアス化電位に容易に応答することのできる、アルミニウム、銅等のような導電性の金属で作られた剛性中空シリンダー2上に形成される。コア2の上には、エラストマーを導電性とし、またローラーの有効寿命を長くするために本発明による添加剤を有する、導電性ポリウレタンエラストマーである被覆物4が置かれている。弾性のあるエラストマー状物質で形成された外側の被覆物4の厚みは、約0.001インチから約0.250インチ(0.0254~6.35mm)であり、硬度は約60ショアAジュロメーターから約95ショアA、好ましくは厚みが0.100インチ(2.54mm)未満の場合は約85-95、また厚みが0.100インチより厚い場合は65から75ショアAである。被覆物4は、バイアス転写部材と光導電体との接触領域中の、およびその付近の大気中のイオン化を最小とする。弾性のあるエラストマー状ポリウレタンは、約 10^7 と 5.0×10 オームcmとの間のD.C.体積抵抗率を有するので好ましく、これは添加剤をポリウレタンに添加することにより達成、またはコントロールされる。本発明にしたがえば、導電性基剤の被覆物は、抵抗率を好ましい抵抗率範囲に変えることのできる化合物を添加剤として有するエラストマー状ポリウレタンの層を、少なくとも一層含まなければならない。本発明によれば、バイアスにかかることのできる転写部材(ローラー)を導電性のエラストマーで被覆することにより、バイアスにかかることのできる転写ローラーの抵抗率がコントロールされ、またバイアスにかかることのできる転写ローラーの抵抗率の感度も相対湿度の変化に従ってコントロールされる。図2は、弾性ブランケット6、すなわち弛緩可能な

層を、導電性基材 2 とその上に塗布した導電性ポリウレタンエラストマー層 8 との中間に有する、本発明を実施することによるバイアス転写ローラーを説明している。

【0011】ポリウレタンエラストマーは一般的には、ポリイソシアネートと、ヒドロキシル基を有するポリエーテルとの通常の反応



により生成される。本発明を実施する際には、ポリウレタンエラストマーは、式 $\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_x\text{H}$ (ここで x は約 8 から約 41 であり、分子量の範囲を 650 から 2,900 のオーダーとする) を有するベースポリマー鎖を形成する、ポリテトラメチレンエーテルグリコールの反応により作られる。靱性の外に、弾性、硬度、圧縮永久歪も含む全体的な機械的特性が、オフィスの環境で通常出会う温度範囲および相対湿度分布において安定である好ましい態様においては、 x は 39 と 41 の間である。グリコールの分子量のこのより高い範囲においては、比較的柔らかいセグメントがポリウレタンエラストマーに生成され、比較的広い温度範囲にわたって弾性を高いレベルとすることができる。好ましいポリテトラメチレンエーテルグリコールは、既述の範囲の高い方の端に近い分子量を有するものであり、特に、約 2900 の分子量を有する、デュポン社 (E. I. Du Pont de Nemours, Inc.) から入手可能なポリエーテルグリコール、テラタン (登録商標) (Terathane) 2900 である。

【0012】ジイソシアネートは、メチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれ、グリコール 100 重量部につき約 20 から約 95 重量部用いられる。ジイソシアネートの官能性の NCO 基は、最終的なポリマー鎖中に比較的硬く、堅いセグメントをもたらす、またフィラーによく似た働きをして、硬柔両領域を有する強靱であるが柔軟性のある構造をもたらす。本発明を実施する際に有用な代表的なジイソシアネートには、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ナフタリン 1,5-ジイソシアネート、およびそれらの混合物が含まれる。ジイソシアネートの特に好ましい混合物は、ダウケミカル社 (Dow Chemical Company, Midland, Michigan) からロシアネート (登録商標) (Isocyanate) の名称で入手可能な、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 98 パーセントと、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 2 パーセントとを含む混合物である。

【0013】好ましいより高い分子量のグリコールを用いる好ましい態様において、ジイソシアネートまたはそ

の混合物は、グリコール 100 重量部につき約 22 から 26 重量部存在して、反応が完了に向かうための化学量論量をもたらす。

【0014】機械的特性の最適化、および特に高耐摩耗性かつ低圧縮永久歪は、連鎖延長剤、および架橋剤の種類と量を選択することにより達成される。二官能連鎖延長剤と三官能架橋剤の両方が、二官能剤対三官能剤の重量比、約 90% から 60% 対 10% から 40% で本発明の実施にあたり使用され、グリコールの分子量が低いほど、高い比が用いられる。二官能剤はより高い靱性をもたらす、また、それらは鎖をほとんど結合する傾向にあり、そのために、堅いイソシアネート単位により中断された、長くて、一般的に柔軟性のあるグリコール鎖をもたらして、鎖をより伸ばすことが見いだされている。三官能架橋剤は、他の鎖と架橋する 90 度の位置にある官能性部の外に、官能基の両端も、鎖同士がスライドしないようにし、それにより、エラストマー中での添加剤の移動度の外に、圧縮永久歪や引張り永久歪特性も最小にする傾向にある。したがって、適切な比の二官能連鎖延長剤と三官能架橋剤を選択することにより、ポリウレタンエラストマー中の硬い部位と柔らかい部位との間の適切な結合が得られる。一般的には、二官能連鎖延長剤は式 $\text{HO}(R_6)\text{OH}$ (ここで R_6 は炭素原子を 2 個から 12 個有する、直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基である) をとり、また三官能架橋剤は式 $R' - C[(\text{OH})_a(\text{CH}_2\text{OH})_b]$ (ここで R' は H 、 CH_3 または C_2H_5 であり、 a は 0 または 1、 b は 2 または 3、かつ $a+b=3$ である) から選ばれる。代表的な二官能ジオールにはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、およびネオペンチルグリコールが含まれ、また代表的な三官能トリオールにはトリメチロールプロパン、トリメチロールエタンおよびグリセロールが含まれる。特に、好ましい二官能架橋剤には、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および 1,3-ブタンジオールが含まれる。それらはポリマー鎖を直線的に伸ばし、強靱で耐摩耗性のある物質を生成するからである。特に好ましい三官能架橋剤には、トリメチロールプロパンとトリメチロールエタンが含まれる。それらはポリマー鎖を 90 度で架橋し、非常に耐永久歪性のある網状構造を生成するからである。二官能ブタンジオールは連鎖延長剤として作用し、直線状に鎖を伸ばして直線状の柔らかい部位をもたらす、それにより最終エラストマーに最大の靱性をもたらす。一方、三官能トリメチロールプロパンは、最良の圧縮永久歪性能をもたらす。それは三官能性であり、網状構造を引き締める架橋交換部位をもたらす、それにより架橋した三次元網状構造をもたらすからである。延長剤と架橋剤を合わせたものは、満足に架橋したエラストマーをもたらす量用いられる。一般的には、延長剤と架橋剤を合わせた全量は、グリコー

ルの分子量にもよるが、ポリテトラメチレンエーテルグリコール 100 部につき約 4 から約 18 部であり、グリコールの分子量が小さいほど延長剤と架橋剤を多く用いる。2900 のオーダーの高分子量を有するグリコールと、グリコール 100 部につき約 22 から 26 重量部のオーダーの少量のジソシアネートを用いる好ましい態様においては、限られた数の官能性基を有する長いグリコール鎖長ゆえに、延長剤と架橋剤は、わずかに約 4 から 6 重量部だけ必要である。

【0015】上記の議論はポリエーテルをベースとしたポリウレタンに関するものであるが、本発明の実施はポリエステルをベースとしたポリウレタンにも関することを留意すべきである。

【0016】ポリウレタンエラストマーの抵抗率をコントロールするには、さまざまな第四級アンモニウム化合物を使用することができる。例えば、シーノール (Seanol) 等に許可された米国特許第 3,959,574 号に記載されている物質には、臭化テトラヘプチルアンモニウム、塩化トリメチルオクタデシルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム等が含まれる。一般的に、第三級アミンとハロゲン化アルキルとの反応生成物の殆どを、本発明にしたがって使用することができる。一般的には、これらのハロゲン化アンモニウム化合物は、ポリエステルをベースとしたポリウレタン化合物と、より相溶性がある。

【0017】アクリル酸の塩、アクリル酸コポリマー、スルホン化ポリスチレン等のような高分子電解質も、本発明にしたがって抵抗率をコントロールするために、添加剤としてエラストマー状ポリウレタンに添加することができる。エラストマー状ポリウレタンの抵抗率をコントロールするための添加剤として使用することのできる無機塩の例は、ヨウ化リチウム、チオシアン酸リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化第一銅等である。

【0018】この抵抗率のコントロールの外に、可塑剤も、エラストマー状ポリウレタンの抵抗率をコントロールするために使用できる。適当な可塑剤の例には、ジオクチルフタレート、トリクレシルホスフェート、塩素化ポリフェニル類、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホラミド、メチルトルエンスルホンアミド等が含まれる。チタン酸バリウム、アスベスト、硫化カドミウム、硫シアン化カドミウム等のような無機ピグメントも、本発明にしたがっての抵抗率コントロール剤として効果的である。

【0019】抵抗率をコントロールするために、銅、銀、ニッケル等のような金属粒子を、本発明にしたがってポリウレタン中に添加することができる。

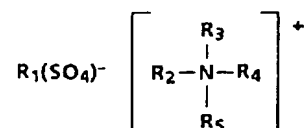
【0020】本発明にしたがって抵抗率をコントロールするために使用されるその他の添加剤の例は、電荷移動錯体である。これらには、例えば、モルホリニウムテト

ラシアノキノジメタン、テトラシアノキノジメタン、クロラニルジメチルアニリン等が含まれる。

【0021】本発明の実施に有用なその他のイオン性第四級アンモニウム添加剤は、前述の同時係属出願に記載されている不斉塩である。それらには、式

【0022】

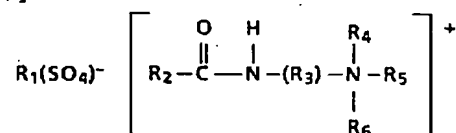
【化 3】



(ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は $C_n H_{2n+1}$ であり、また $1 \leq n \leq 25$ である) を有するイオン性の塩が含まれる。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 は同一であってもよいが、それらすべてが同一ではなく、むしろ、不斉性が最大となり、したがって添加剤の移動度が低くなって電氣的寿命が最長となるように、それらができるだけ異なっているのが好ましい。本発明の実施に有用な代表的な不斉イオン性第四級アンモニウム塩には、特に、ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムエチルスルフェート ($C_{16}H_{33}N \cdot C_2H_5O_4S$) ; 1-オクタデカナミニウム、 N,N,N -トリメチルー、メチルスルフェート ($C_{18}H_{37}N \cdot CH_3O_4S$) ; 1-ドデカナミニウム、 N,N,N -トリメチルー、メチルスルフェート ($C_{12}H_{25}N \cdot CH_3O_4S$) ; 1-ヘプタデカナミニウム、 N,N,N -トリメチルー、メチルスルフェート ($C_{17}H_{35}N \cdot CH_3O_4S$) ; 1-テトラデカナミニウム、 N,N,N -トリメチルー、メチルスルフェート ($C_{14}H_{29}N \cdot CH_3O_4S$) ; および 1-デカナミニウム、 N,N,N -トリメチルー、メチルスルフェート ($C_{10}H_{21}N \cdot CH_3O_4S$) が含まれる。ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムエチルスルフェートは、先行技術の実施において電氣的寿命に著しい改良をもたらすので、特に好ましい。

【0023】また、式

【化 4】



(ここで R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は $C_n H_{2n+1}$ であり、また $1 \leq n \leq 25$ である) を有するイオン性第四級アンモニウム塩。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は同一であってもよいが、それらすべてが同一ではなく、むしろ、不斉性が最大となり、したがって添加剤の移動度が低くなって電氣的寿命が最長となるように、それらができるだけ異なっているのが

好ましい。ハロゲンのような他のアニオンと較べた場合、優れた架橋をもたらすので硫酸塩アニオンが好ましく、またカチオンは、その不斉性の高さの程度、およびその化学的安定性により選択される。本発明の実施に有用な代表的な不斉イオン性第四級アンモニウム塩には、特に、(3-ラウラミドプロピル)トリメチルアンモニウムメチルスルフェート ($C_{18}H_{39}N_2O \cdot CH_3O_4S$) とトリメチル(3-ステアラミドプロピル)アンモニウムメチルスルフェート ($C_{24}H_{51}N_2O \cdot CH_3O_4S$) が含まれる。非常に分子量範囲の広いポリウレタンに対して、電気的寿命に著しい改善をもたらすので、(3-ラウラミドプロピル)トリメチルアンモニウムメチルスルフェートは特に好ましい。さらに、それはより高い分解温度を有し、したがって分子量のより低いグリコールのような高発熱物質とともに使用することができる。分解温度が高いほどベースポリマー系の選択の範囲も広がり、またより低発熱性の物質をより安定とする。これは、導電性にぐくわずかな変動があり、安定性や製造の自由範囲を増すことを意味する。

【0024】塩は一般的には、硬化したエラストマー中に、D. C. 体積抵抗率を約 10^7 から 10^{11} オーム・cm とするのに十分な量で存在する。一般的には、第四級アンモニウム塩は、全組成物の約 0.5 重量部から 8 重量部の量で存在する。導電性添加剤の量が増加するにつれて、エラストマーの抵抗率が減少する。抵抗率は、低分子量物質へよりも高分子量物質への導電性添加剤の添加により、より著しく影響される。これは、低分子量の場合におけるより高い架橋密度と、鎖のより少ない回転によるものと考えられる。これにより、導電性添加剤の移動度が制限され、したがって分子量のより低い場合における抵抗率の変化が小さくなる。

【0025】硬化ポリウレタンエラストマーを生成するための架橋および延長機構の反応速度を早めるために、一般的に触媒が用いられる。代表的な従来からの触媒には、ジオール延長剤の 1% から 2% 溶液中のジブチルジラウリルスズ、オクタン酸第一スズが含まれる。

【0026】気泡や異粒子を実質的に含まない導電性ポリウレタンエラストマーの得られる本発明の独特の実施方法は、数多くの一連の工程の組み合わせであり、そのうちのいくつかは、エラストマーが気泡や異粒子を実質的に含まないようにするのに独特に寄与する。初めに二つの個々の混合物を別々に調製し、処理する。グリコールの少なくとも一部と、ジイソシアネートの少なくとも一部でプレポリマーを調製して、イソシアネートの NCO 基とグリコールの OH 基の反応により、NCO 基が実質的に水を吸収できないように長鎖が形成されるようにする。この結果、プレポリマーは実質的により安定となり、また相対湿度の変化により受ける影響がより少なくなる。それはまた、予想がより可能な電気的および機械的特性をもたらす。一般的には、このプレポリマーは約

6 から 12 重量%、好ましくは 9 から 10 重量%の過剰の NCO を有する。好ましい態様においては、グリコールとジイソシアネートとのプレポリマーは、真空反応混合器に入れる前に予熱し、水銀柱が 5 ミリメートル未満、好ましくは水銀柱が 0.5 から約 1.3 ミリメートルとなるまで脱泡する。

【0027】第二の混合物は架橋剤、連鎖延長剤およびイオン伝導性添加剤を含み、それらを一緒に混合し、適当な方法で処理して、液状混合物を形成する。一般的には、これには、例えばトリメチロールプロパンのような物質を、室温で液体である連鎖延長剤ブタンジオールと混合する前に、摂氏 70 から 80 度に 15 から 30 分間加熱することが含まれる。また、イオン伝導性添加剤のいくつかは、室温で固体、または粉末であってもよい。70°C から 80°C に加熱しても、イオン伝導性添加剤、架橋剤および連鎖延長剤からなる混合物が溶融しない場合には、それを溶融しにくい粒子をすべて破壊するであろう水銀柱約 5mm までの脱泡に付してもよい。残りの不純物は、280 から 400 ミクロンのふるいを通してろ過して混合物からさらに除去する。液状混合物が形成されたら、それを攪拌機またはスパチュラ等で混合して、より均一な混合物を得る。その後、イオン伝導性添加剤、架橋剤および連鎖延長剤からなる混合物を、添加剤、架橋剤および連鎖延長剤の分解温度未満、かつ溶融温度以上の温度、一般的には 70°C から 80°C に予熱し、その後水銀柱が 5 ミリメートル未満、好ましくは水銀柱が 0.5 から 1.3 ミリメートルとなるまで脱泡して、混合物中のあらゆる気泡を破壊し、また水分を 15 から 30 分間除去してすべての水を除去する。

【0028】プレポリマー、および他の混合物を予熱し、脱泡するのに続いて、それらをその後、真空反応混合器、パイレックス (Pyrex) #2601-677 型に別々に入れる。これらの物質を、その後、別々に脱泡して空気と水をさらに除去する。また、物質を、それぞれのタンクおよびライン中で 70-90°C に加熱する。物質を脱泡し、加熱した後、真空を解除し、混合頭部への液体配送のポンプ作用を助けるために、窒素圧 15-30 psi をかける。プレポリマー、および他の混合物は、混合ポンプの RPM スピードを調整することにより、混合頭部に正確に配送される。これにより、適当なポリマー架橋および特性に必要な、正確なグラム重量が配送される。物質が適当な混合比となった後、それらを動的混合頭部に運搬する。二つの成分を、2000-2500 RPM の混合ローター速度で混合する。

【0029】一旦すべての反応体が一緒に添加され、重合反応が開始されたならば、ポリウレタンを、射出成形、回転成形、フローコーティング、圧縮成形、注入成形等を含む従来の手法のいずれかにより、形付けすることができる。ポリウレタンエラストマーは、約 200 から 250°F の高温で約 1 から 2 時間硬化し、その後、

同じ温度で約 16 時間後硬化し、室温で約 2 週間状態調節することができる。ローラーやベルトのような最終製品は、気泡や異粒子を含んでおらず、また既述の機械的、電気的特性を有する。

【0030】上記の方法は、ポリオールとイソシアネートとのプレポリマーを別個に調製し、連鎖延長剤、架橋剤および添加剤からなる混合物を一定の条件下で別に処理して、別々に真空反応混合器に入れる方法であるが、連鎖延長剤、架橋剤および添加剤の処理を既述の条件下で別々におこないさえすれば、この方法は単一の工程で行うことができるものと解される。

【0031】以下の具体的な実施例は、導電性ポリウレタンエラストマーの本発明による製造をより明らかに説明する。実施例中、すべての部、パーセンテージは、特にことわりのない限り、重量によるものである。

【0032】

【実施例】

【実施例 I】低分子量ポリテトラメチレンエーテルグリコール、テラタン（登録商標）（Terathane）650 から、バイアス転写ローラーを以下のように製造した。過剰 NCO 含有量を 9.5 重量%とする量で、テラタン（登録商標）（Terathane）650 を 4.4'-ジフェニルメタンジイソシアネートに添加してプレポリマーを調製した。架橋剤、連鎖延長剤、および導電性添加剤からなる液状混合物を、プレポリマー 100 部につきブタンジオール 7.5 部、トリメチロールプロパン 2.5 部、およびシアスタット（Cystat）LS 3.4 部から作った。ブタンジオールは室温で液状であり、トリメチロールプロパンは、室温のブタンジオールに注ぎ入れる前に摂氏 70 から 80 度に加熱した。室温で粉末のシアスタット（Cystat）LS を、ブタンジオールトリメチロールプロパン混合物に添加した。混合物を、すべての粒子が溶融するまで、70°C から 80°C のオープン中で溶融した。成分を、その後、スパチュラで 1 から 2 分間混合した。もしすべての粒子が溶融しない場合には、混合物を水銀柱 0.5 ミリメートルの脱泡処理に付して、溶融しにくい粒子を破壊するのが望ましい。その後、イオン伝導性添加剤、架橋剤、および連鎖延長剤からなる液状混合物を、280 から 400 メッシュのフィルターを通してろ過して、あらゆる異粒子を除去した。混合、およびろ過後、液状混合物を再び摂氏 70 から 80 度のオープン中で予熱し、また水銀柱が 0.5 ミリメートルとなるまで 20 分間脱泡し、肉眼で観察される気泡がすべて破壊されるまで、それを観察し続けた。その後、加熱、脱泡した液状混合物を、パイレックス（Pyrex）混合器 No. 2601-677 型の投入口の一つに添加した。既述のように処方し、調製した物質を、その後、パイレックス（Pyrex）真空混合器に添加した。正確なプレポリマーのポンプ RPM は 804 であり、これによりプレポリマーのフロー

は 348 gms/min となった。混合物の正確なポンプ RPM は 318 であり、これによりフローは 48.5 gms/min となった。混合頭部の速度は 2000 RPM であった。上記の条件により、混合ポットライフは約 10 分となった。混合物質は、その後、回転成形ベルト、および成形ローラーに作られた。物質は、230°F で 2 時間硬化した後、型および回転成形機の外で、230°F で 16 時間後成形した。2 週間保圧した後、製造したパーツを、機械的、および電気的特性についてテストした。上記の方法、および処方により、電気抵抗率 2.3×10^{10} オーム-cm、および硬度 87-89 ショア A を有する、気泡を含まないベルト、およびローラーが作られた。

【0033】上記の方法により作られた二つのローラーをテストしたところ、気泡および異粒子を含まず、満足な機械的、電気的特性を有することが分かった。

【実施例 II】実施例 I のようにプレポリマー、ならびに延長剤、架橋剤および添加剤からなる混合物を調製することにより、ベルトを作った。また、実施例 I におけるのと同じ比でこれら二つの混合物を手で混合した。その後、230°F に加熱し、また気泡を除去するのに十分な速度で回転させた回転成形機中で、それらを処理した。230°F で 2 時間後に、硬化したエラストマーのシートを回転成形機から取り出した。シートをさらに 230°F で 16 時間後硬化に付し、その後、室温で 2 週間保圧した。ベルトは気泡を含まず、また異粒子を含んでおらず、満足な機械的、電気的特性を有していた。

【0034】

【発明の効果】このように、本発明によれば、気泡および異粒子を実質的に含まない導電性ポリウレタンエラストマーを作る方法が提供される。粒子を除去することにより、バイアス転写ローラー上により均一な抵抗率が達成され、またバイアス転写ローラー中により均一な機械的特性が達成され、その結果、コピーの品質欠陥が減少する。このようなポリウレタンからの気泡の除去は、より均一な電気的特性を保証するだけでなく、ポリウレタンの接着性を改良し、その結果、コアへの接着が改善される。その上、また中間転写部材または運搬ベルトのような導電性ポリウレタンエラストマーの他の用途に関しては、より均一な半導電性ベルト特性が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を実施することによる、導電性基材上に塗布した導電性ポリウレタンエラストマーを有するバイアス転写ローラーの構造を示す、一部を断面で示した斜視図である。

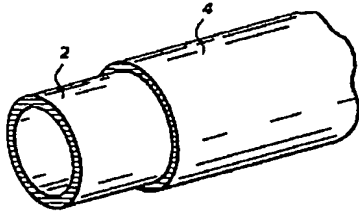
【図 2】本発明を実施することによる、導電性基材とその上に塗布した導電性ポリウレタンエラストマーとの中間に、エラストマー状の弾性ブランケット、または弛緩可能な層を有するバイアス転写ローラーの構造を示す、一部を断面で示した斜視図である。

【図 3】 本発明を実施することにより作られる中間転写ベルトまたは運搬ベルトの等角投像図である。

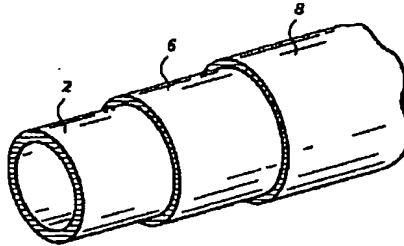
【符号の説明】

2 コア（剛性中空シリンダー）、4 被覆物、6 弾性ブランケット、8 導電性ポリウレタンエラストマー層

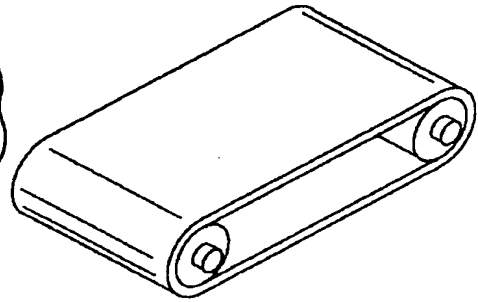
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 0 1 B 1/06

識別記号

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所